

## FORMATION OF DOMAIN INVERSION STRUCTURE OF FEPROELECTRIC SUBSTANCE

Patent Number: JP7281224  
Publication date: 1995-10-27  
Inventor(s): NIHEI YASUKAZU; others: 01  
Applicant(s): FUJI PHOTO FILM CO LTD  
Requested Patent: ☐ JP7281224  
Application Number: JP19940070733 19940408  
Priority Number(s):  
IPC Classification: G02F1/37  
EC Classification:  
Equivalents:

### Abstract

**PURPOSE:** To uniformly and sufficiently deeply form domain inversion parts without destroying a ferroelectric substance by disposing a high resistance layer having the specific resistance higher than the specific resistance of the ferroelectric substance between at least either of two electrodes and the ferroelectric substance surface and impressing an electric field thereon in this state.

**CONSTITUTION:** The Ta period electrodes 2 of a thickness 30nm having comb tooth-shaped parts lining up at a prescribed period A are mounted on the +2 surface 2a of an MgO-LiNbO<sub>3</sub> substrate 1. On the other hand, an SiO<sub>2</sub> film 4 of a thickness 1μm is formed by a sputtering method over the entire surface of the -Z face 1b of this MgO-LiNbO<sub>3</sub> substrate 1. Further, a flat planar Cr counter electrode 5 of a thickness 30nm is formed thereon by a vapor deposition method over the entire surface thereof. The concentration of charges at the domain inversion parts 7 and the flow thereof as large currents do not arise any more in spite of the arrival of the domain inversion parts at the other surface from the one surface of the ferroelectric substance 1 if the electric field is impressed thereto in the state of disposing the high-resistance layer 4 between at least either of the two electrodes and the ferroelectric substance surface. The domain inversion parts 7 are thus uniformly and sufficiently deeply formed without destroying the ferroelectric substance 1.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-281224

(43) 公開日 平成7年(1995)10月27日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 0 2 F 1/37

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平6-70733

(22) 出願日 平成6年(1994)4月8日

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 二瓶 靖和

神奈川県足柄上郡開成町宮台798番地 富

士写真フイルム株式会社内

(72) 発明者 砂川 寛

神奈川県足柄上郡開成町宮台798番地 富

士写真フイルム株式会社内

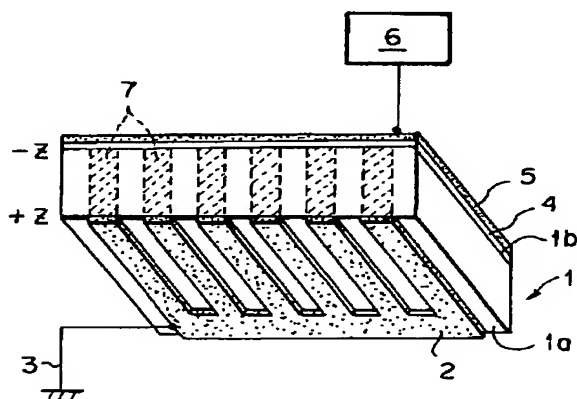
(74) 代理人 弁理士 柳田 征史 (外1名)

(54) 【発明の名称】 強誘電体のドメイン反転構造形成方法

(57) 【要約】

【目的】 非線形光学効果を有する強誘電体の一表面に所定パターンの電極を形成するとともに、この一表面に対面する他表面に対向電極を形成し、これら2つの電極を介して強誘電体に電場を印加して、該強誘電体上記所定パターンに対応したドメイン反転部を形成する強誘電体のドメイン反転構造形成方法において、強誘電体を破壊することなく、ドメイン反転部を十分に深く形成する。

【構成】  $MgO-LiNbO_3$ 、基板等の強誘電体1の表面に形成される周期電極2および対向電極5の少なくとも一方と強誘電体表面との間に、該強誘電体1よりも比抵抗が高い高抵抗層4を配した状態で電場を印加する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 単分極化された非線形光学効果を有する強誘電体の一表面に所定パターン of 電極を形成するとともに、この一表面に対面する他表面に対向電極を形成し、これら 2 つの電極を介して前記強誘電体に電場を印加して、該強誘電体に前記所定パターンに対応したドメイン反転部を形成する強誘電体のドメイン反転構造形成方法において、前記 2 つの電極の少なくとも一方と強誘電体表面との間に、該強誘電体よりも比抵抗が高い高抵抗層を配した状態で電場を印加することを特徴とする強誘電体のドメイン反転構造形成方法。

$$\Lambda c = 2\pi / \{ \beta(2\omega) - 2\beta(\omega) \} \quad \cdots (1)$$

ただし  $\beta(2\omega)$  は第 2 高調波の伝搬定数

$2\beta(\omega)$  は基本波の伝搬定数

で与えられるコヒーレント長  $\Lambda c$  の整数倍になるように設定することで、基本波と第 2 高調波との位相整合を取ることができる。非線形光学材料のバルク結晶を用いて波長変換する場合は、位相整合する波長が結晶固有の特定波長に限られるが、上記の方法によれば、任意の波長に対して (1) を満足する周期  $\Lambda$  を選択することにより、効率良く位相整合を取ることが可能となる。

【0003】 上述のような周期ドメイン反転構造を形成する方法の 1 つとして従来より、例えば特開平 4-335620 号公報や同 5-210132 号公報に示されるように、単分極化された非線形光学効果を有する強誘電体の一表面に所定パターン of 電極を形成するとともに、この一表面に対面する他表面に対向電極を形成し、これら 2 つの電極を介して該強誘電体に電場を印加して、そこに上記所定パターンに対応したドメイン反転部を形成する、という方法が知られている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、このような 2 つの電極を用いて強誘電体に電場を与える従来方法においては、ドメイン反転部を深く形成するために電場印加時間を長く設定したり、あるいは電場を強く設定すると、強誘電体が破壊しやすいという問題が認められていた。したがってこの従来方法による場合は、強誘電体にドメイン反転部を十分に深く形成することは困難で、ドメイン反転部はどうしても浅いものになってしまう。

【0005】 周期ドメイン反転構造を有する光波長変換素子をレーザー共振器内に配置した場合、ドメイン反転部が深く形成されていないと、光波長変換素子と基本波光源等との相対位置関係が少し狂っただけで、基本波が周期ドメイン反転構造から外れた部分を通過するようになってしまい、波長変換効率が著しく低下したり、あるいは全く波長変換がなされ得ないという事態を招く。

【0006】 そこで本発明は、強誘電体を破壊することなく、ドメイン反転部を十分に深く形成することができ

## \* 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、周期ドメイン反転構造を有する光波長変換素子等を作成する等のために、非線形光学効果を有する強誘電体に所定パターン of ドメイン反転構造を形成する方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 非線形光学効果を有する強誘電体の自発分極（ドメイン）を周期的に反転させた領域を設けた光波長変換素子を用いて、基本波を第 2 高調波に波長変換する方法が既に Bleombergen らによって提案されている（Phys. Rev., Vol. 127, No. 6, 1918 (1962) 参照）。この方法においては、ドメイン反転部の周期  $\Lambda$  を、

る、強誘電体のドメイン反転構造形成方法を提供することを目的とするものである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明による強誘電体のドメイン反転構造形成方法は、前述したように、単分極化された非線形光学効果を有する強誘電体の一表面に所定パターン of 電極を形成するとともに、この一表面に対面する他表面に対向電極を形成し、これら 2 つの電極を介して強誘電体に電場を印加して、該強誘電体に上記所定パターンに対応したドメイン反転部を形成する強誘電体のドメイン反転構造形成方法において、上記 2 つの電極の少なくとも一方と強誘電体表面との間に、該強誘電体よりも比抵抗が高い高抵抗層を配した状態で電場を印加することを特徴とするものである。

## 【0008】

【作用および発明の効果】 本発明者等の研究によると、従来方法における強誘電体の破壊は、部分的に形成されたドメイン反転部が強誘電体の一表面から他表面に達すると、その部分に電荷が集中して大電流が流れることに起因していると考えられる。

【0009】 そこで本発明の方法におけるように、2 つの電極の少なくとも一方と強誘電体表面との間に高抵抗層を配した状態で電場を印加すると、ドメイン反転部が強誘電体の一表面から他表面に達しても、その部分に電荷が集中して大電流として流れることがなくなり（キャリアが流れない）、よって強誘電体を破壊することなくドメイン反転部を均一に十分深く形成可能となる。

## 【0010】

【実施例】 以下、図面に示す実施例に基づいて本発明の方法を詳細に説明する。図 1 は、本発明の一実施例によりドメイン反転構造を形成する様子を示している。この図 1 において、1 は非線形光学効果を有する強誘電体である、MgO が一例として 0.5 mol % ドープされた LiNbO<sub>3</sub> の基板である。この MgO-LiNbO<sub>3</sub> 基板 1 としては、その最も大きい非線形光学材料定数  $d_{31}$  が有効に利用できるように、z 面で光学研磨された z 板が

3

使用されている。またこの $\text{MgO-LiNbO}_3$ 、基板1は、公知の方法により予め単分極化処理がなされた上で、一例として厚さ0.3 mmに形成されている。

【0011】そしてこの $\text{MgO-LiNbO}_3$ 、基板1の+z面1aには、所定周期 $\Lambda$ で並ぶ櫛歯状部分を有する厚さ30nmのTa周期電極2が取り付けられる。このTa周期電極2は、例えば上記+z面1a上にフォトリソグラフィにより周期マスクパターンを形成した後、TaをスパッタしてTa薄膜を形成し、その後マスクを除去する等の方法によって形成される。このTa周期電極2は、所定周期で並ぶ櫛歯に相当する部分が1本の基部によって互いに連結された櫛形状となっており、アース線3を介して接地される。

【0012】一方この $\text{MgO-LiNbO}_3$ 、基板1の-z面1bには、スパッタ法により膜厚1 $\mu\text{m}$ の $\text{SiO}_2$ 、膜4が全面的に形成され、さらにその上に蒸着法により、厚さ30nmの平板状のCr対向電極5が全面的に形成される。なお $\text{SiO}_2$ 、スパッタ膜の比抵抗は $10^{15}\Omega\text{cm}$ 以上であり、 $\text{MgO-LiNbO}_3$ 、の比抵抗 $10^{12}\sim 10^{13}\Omega\text{cm}$ と比べて十分に高くなっている。

【0013】Ta周期電極2は図示のように接地してその電位をゼロに保ち、一方Cr対向電極5を電源6に接続して、 $\text{MgO-LiNbO}_3$ 、基板1に-800 $\mu\text{A}$ の電流を印加した。この電場印加により、基板1の両電極2、5に挟まれる部分の分極が反転し、Ta周期電極2の櫛歯状部分の形状に対応して所定周期 $\Lambda$ で繰り返すパターンを有するドメイン反転部7が形成される。ここで上記の周期 $\Lambda$ は、 $\text{MgO-LiNbO}_3$ 、の屈折率の波長分散を考慮して、基板1のx方向に沿って946 nm近辺で1次の周期となるように4.6 $\mu\text{m}$ とした。

【0014】本実施例では、ドメイン反転部7が $\text{MgO-LiNbO}_3$ 、基板1の+z面1aから-z面1bに到達するまで電場印加を3秒間続けた。このようにして、 $\text{MgO-LiNbO}_3$ 、基板1にはそれを貫通する、つまり深さが0.3 mmのドメイン反転部7が形成されるが、そこまで電場印加を続けても $\text{MgO-LiNbO}_3$ 、基板1が破壊することはなかった。

【0015】＜比較例＞なお、上記実施例に対する比較例として、従来法により $\text{MgO-LiNbO}_3$ 、基板1にドメイン反転部7を形成した。この比較例の方法は、図2に示すように、 $\text{MgO-LiNbO}_3$ 、基板1の-z面1bに $\text{SiO}_2$ 、膜4を形成せずに、この-z面1bに直接Cr対向電極5を全面的に形成し、このCr対向電極5およびTa周期電極2を介して基板1に-600 $\mu\text{A}$ の電流を印加するものである。

【0016】この比較例の場合は、ドメイン反転部7が+z面1aから基板厚さの1/3つまり0.1 mm程度まで到達した後、さらに電場印加を続けると、 $\text{MgO-LiNbO}_3$ 、基板1が破壊するか、あるいはドメイン反転の周期性が失われるか、いずれかの問題が生じた。

4

【0017】上述した本発明の実施例においてこのような問題が生じないのは、-z面1bに形成された高抵抗の $\text{SiO}_2$ 、膜4を介して $\text{MgO-LiNbO}_3$ 、基板1に電場を印加しているため、ドメイン反転部7に電荷が集中して大電流として流れることがなくなるためと考えられる。

【0018】次に、上記実施例で周期ドメイン反転構造が形成された $\text{MgO-LiNbO}_3$ 、基板1から作成した光波長変換素子について説明する。基板1のx面および-x面を研磨してそれぞれ光通過面10a、10bとすることにより、図3に示すように周期ドメイン反転部7を有するバルク結晶型の光波長変換素子10が得られる。このバルク結晶型光波長変換素子10を、同図に示すレーザーダイオード励起YAGレーザーの共振器内に配置した。

【0019】このレーザーダイオード励起YAGレーザーは、波長809 nmのポンピング光としてのレーザービーム11を発するレーザーダイオード12と、発散光状態のレーザービーム11を収束させる集光レンズ13と、Nd（ネオジウム）がドーピングされたレーザー媒質であって上記レーザービーム11の収束位置に配されたYAG結晶14と、このYAG結晶14の前方側（図中右方）に配された共振器ミラー15とからなる。光波長変換素子10は結晶長が1 mmとされ、共振器ミラー15とYAG結晶14との間に配置されている。

【0020】YAG結晶14は波長809 nmのレーザービーム11により励起されて、波長946 nmのレーザービーム16を発する。この固体レーザービーム16は、所定のコーティングが施されたYAG結晶端面14aと共振器ミラー15のミラー面15aとの間で共振し、光波長変換素子10に入射して波長が1/2すなわち473 nmの第2高調波17に変換され、ほぼこの第2高調波17のみが共振器ミラー15から出射する。なお基本波としての固体レーザービーム16と第2高調波17は、周期ドメイン反転領域において位相整合（いわゆる疑似位相整合）する。

【0021】本例においては、レーザーダイオード12の出力が200 mWのとき、10mWと高出力の第2高調波17が得られた。この効率、光波長変換素子10をそのドメイン反転部7の深さ方向（図3中の上下方向）に移動させても、該素子10にレーザービーム11が入射している限り、何ら変わるところがなかった。

【0022】また、前述の比較例の方法で周期ドメイン反転構造が形成された $\text{MgO-LiNbO}_3$ 、基板1からも同様に光波長変換素子を作成し、その光波長変換素子を図3のレーザーダイオード励起YAGレーザーに適用した。その場合は、基板1の+z面1a近傍に当たる位置にレーザービーム11を入射させると、上記と同様の効率が得られたが、レーザービーム11の入射位置がそこから少しドメイン反転部7の深さ方向にずれると、この効率は著しく低下した。

【0023】以上の通り、本発明の方法を適用して形成

された光波長変換素子においては、レーザービーム11の入射位置がドメイン反転部7の深さ方向全範囲に亘って変化しても、常に高い波長変換効率が実現されたことにより、本発明方法によればドメイン反転部7が基板1を貫通するように深く形成され得ることが実証された。

【0024】なお上記実施例の方法は、バルク結晶型の光波長変換素子を作成するために適用されているが、本発明の方法はその他、光導波路型の光波長変換素子を作成する等のために適用することも可能である。

【0025】さらに本発明方法は、上記実施例における  $\text{MgO-LiNbO}_3$ 、その他、 $\text{LiNbO}_3$ 、 $\text{MgO-LiTao}_3$ 、 $\text{LiTaO}_3$ 、 $\text{KNbO}_3$ 、 $\text{KTP}$ 等の強誘電体にドメイン反転構造を形成する際にも、同様に適用可能である。

【0026】また上記の実施例においては、 $\text{MgO-LiNbO}_3$ 、基板1の-z面1bとCr対向電極5との間に高抵抗層としての $\text{SiO}_2$ 膜4を配設しているが、 $\text{MgO-LiNbO}_3$ 、基板1の+z面1aとTa周期電極2との間に高抵抗層を配設しても、さらには-z面1b側と+z面1a側の双方に高抵抗層を配設しても、上記と同様の効果が得られる。

【0027】またこのような高抵抗層は、前述したスパッタ法による $\text{SiO}_2$ 膜4に限らず、その他例えばCVDによる $\text{SiO}_2$ 膜、 $\text{SiN}$ 膜、有機ポリマー膜等から形成されてもよい。

\*【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例によるドメイン反転構造の形成方法を説明する説明図

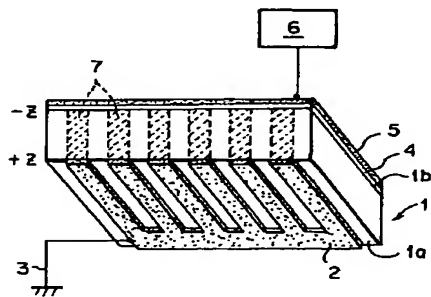
【図2】従来のドメイン反転構造の形成方法を説明する説明図

【図3】本発明によりドメイン反転構造が形成された光波長変換素子を備えた固体レーザーの側面図

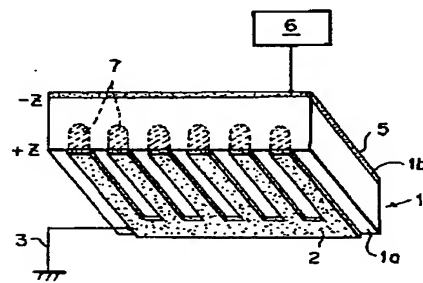
【符号の説明】

- |    |                              |
|----|------------------------------|
| 1  | $\text{MgO-LiNbO}_3$ 、基板     |
| 1a | $\text{MgO-LiNbO}_3$ 、基板の+z面 |
| 1b | $\text{MgO-LiNbO}_3$ 、基板の-z面 |
| 2  | Ta周期電極                       |
| 3  | アース線                         |
| 4  | $\text{SiO}_2$ 膜（高抵抗層）       |
| 5  | Cr対向電極                       |
| 6  | 電源                           |
| 7  | ドメイン反転部                      |
| 10 | 光波長変換素子                      |
| 11 | レーザービーム（ポンピング光）              |
| 12 | レーザーダイオード                    |
| 13 | 集光レンズ                        |
| 14 | YAG結晶                        |
| 15 | 共振器ミラー                       |
| 16 | 固体レーザービーム（基本波）               |
| 17 | 第2高調波                        |

【図1】



【図2】



【図3】

